

공개특허특2000-0029115

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. ⁶
G03F 7/039

(11) 공개번호 특2000-0029115
(43) 공개일자 2000년05월25일

(21) 출원번호 10-1999-0044849

(22) 출원일자 1999년10월15일

(30) 우선권주장 1998-2942811998년10월15일일본(JP)

(71) 출원인 미쯔이카가쿠 가부시기가이샤 사토 아키오
 일본국 도요교오도 지요다구 가스미가세끼 3쵸오메 2반 5고

(72) 발명자 이마이겐지
 일본국카나가와켄히라쓰카시신도438-7
 후쿠다리쯔코
 일본국카나가와켄요코하마시사카에쿠이이지마쵸2070-3-19
 타카오토시로
 일본국카나가와켄요코하마시호쿠쿠후토오쵸460-105
 이케다케이이치
 일본국카나가와켄치가사키시나카카이강4-13-13
 야마모토요시히로
 일본국카나가와켄치가사키시마즈가오카2-4-25

(74) 대리인 신중훈
 임옥순

심사청구: 있음

(54) 포지티브형 수지조성물 및 그것을 사용한레지스트패턴형성방법

요약

본 발명은, 베이스폴리머, 에테르결합함유올레핀성불포화화합물 및 산발생제를 함유해서 이루어지는 포지티브형 수지조성물에 있어서, 베이스폴리머로서, 식(1)-(3)



(식중에서, R¹, R³은 수소 또는 메틸기, R²는 탄소수 1-6의 직쇄 혹은 분기의 무치환알킬기 또는 탄소수 1-6의 직쇄 혹은 분기의 치환알킬기)에 의해 표시되는 구성단위를 가진 공중합체로서, a=0.05-0.7, b=0.15-0.8 및 c=0.01-0.5이고, 또한 a+b+c=1인 것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물은, 활성에너지선 조사에 의해 고정밀도인 패턴형성이 가능

한 것을 특징으로 한 것이다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은, 제조에 1에 있어서 합성한 4-(1-메틸에테닐)페놀, 아크릴산메틸, 및 아크릴산으로 이루어진 공중합체의 d^6 -디메틸실록시드속의 ^1H -NMR스펙트럼을 표시한다.

도 2는, 제조에 1에 있어서 합성한 4-(1-메틸에테닐)페놀, 아크릴산메틸, 및 아크릴산으로 이루어진 공중합체의 d^6 -디메틸실록시드속의 ^{13}C -NMR스펙트럼을 표시한다.

도 3은, 제조에 1에 있어서 합성한 4-(1-메틸에테닐)페놀, 아크릴산메틸, 및 아크릴산으로 이루어진 공중합체의 GPC용 출곡선을 표시한다.

도 4는, 제조에 1에 있어서 합성한 4-(1-메틸에테닐)페놀, 아크릴산메틸, 및 아크릴산으로 이루어진 공중합체의 자외가 시광광도분석을 표시한다.

도 5는, 제조에 1에 있어서 합성한 4-(1-메틸에테닐)페놀, 아크릴산메틸, 및 아크릴산으로 이루어진 공중합체의 열중량 분석을 표시한다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야 종래기술

본 발명은, 신규인 4-(1-메틸에테닐)페놀, 아크릴산에스테르 및 아크릴산류로 이루어진 공중합체(PIPE공중합체)와 에테르결합함유올레핀성불포화화합물과 산발생제를 함유해서 이루어진 포지티브형수지조성물 및 그 레지스트패턴형성방법에 관한 것이다. 상세하게는 베이스폴리머 등으로서 유용한 4-(1-메틸에테닐)페놀, 아크릴산에스테르류 및 아크릴산류로 이루어진 공중합체 및 에테르결합함유올레핀성불포화화합물에 산발생제를 성분으로 하는 포지티브형 수지조성물 및 그 조성물을 기재에 도포 또는 불인후, 자외선, 가시광선, 혹은 열선등의 활성에너지선을 조사하여, 현상처리함으로써 레지스트패턴을 형성하는 방법에 관한 것이다.

종래, 노광기술을 이용한 레지스트재료는, 전자디바이스의 패턴회로형성이나 인쇄 등의 리소그래피기술로서 이용되고 있다.

상기 전자디바이스의 패턴회로형성의 응용으로서, 최근, 액정컬러텔레비전등의 각종 액정컬러표시장치를 다색화(多色化)하기위한 컬러필터의 제조방법이 생각되고 있다.

이 컬러필터를 제조하는 방법으로서, 종래, 스크린인쇄에 의한 방법, 전착(電着)을 사용해서 컬러필터를 형성하는 방법 등이 행해지고 있다. 그러나 최근의 컬러표시장치의 고해상도화에 따라, 패턴의 미세화가 중요해지고, 포토리소그래피법을 이용하는 방법이 여러가지 검토되고 있다.

예를 들면, 일본국 특개평 8-94827호 공보에는, [1]투명기판상에 투명도전층을 형성하는 공정, [2]포지티브형 광광성피막층을 형성하는 공정, [3]투명도전층의 일부를 노출하는 공정, [4]전착에 의해 착색부를 형성하는 공정, 및 [5][3] 및 [4]의 공정을 필요한 회수반복하는 공정을 가진 것을 특징으로 하는 컬러필터의 제조방법이 개시되어 있다. 이들 공정에 있어서, 패턴의 미세화를 결정하는 공정(포토리소그래피법을 이용하고 있는 공정)은 [2] 및 [3]의 공정이며, 특히 투명도

전층상에 도장되는 포지티브형 감광성조성물에 무엇을 사용할 것인지가 중요한 인자이다. 그 발명에서는, 포지티브형 감광성조성물로서, (a) 1분자속에 카르복실기와 히드록시페닐기를 가진 중합체, (b) 1분자속에 2개이상의 비닐에테르기를 함유하는 화합물 및 (c) 활성에너지조사에 의해 산을 발생하는 화합물을 필수성분으로서 함유하는 포지티브형 감광성조성물을 사용하고 있다.

이 감광성조성물을 사용하는 현상의 원리는, 포지티브형 감광성조성물을 도포해서 형성된 막을 가열하면, 카르복실기 및/또는 히드록시페닐기와 비닐에테르기와외 부가반응에 의해 가교해서, 가교한 부분은 용제나 알칼리현상액에 대해서 불용성이 된다. 또 활성에너지의 조사, 필요에 따라서 조사후 가열하면, 조사부에 발생한 산의 촉매작용에 의해 가교도가 절단되어 조사부분이 용제나 알칼리현상액에 대해서 재차가용성이 된다는 것이다. 그리고, 이 포지티브형 감광성조성물의 중합체(베이스폴리머)인, 1분자속에 카르복실기와 히드록시페닐기를 가진 중합체는 이하의 5요건을 될 수 있는한 전체충족시키는 것이 해상도를 더욱 향상 시키는데 있어서 바람직하다.

①가교제, 산발생제등을 용해하는 용제에의 양호한 용해성(용제용해성), ②노광후, 가교해리(解離)부분의 알칼리현상액에의 어떤 일정치의 용해속도(알칼리현상액에의 용해속도), ③활성에너지의 조사에 의해 생성하는 산의 양호한 산화성(산화산성), ④노광과장에서의 감광성피막의 투명성(투명성) 및 ⑤노광후, 노광후에 있어서의 가열공정에 대한 열안정성(열안정성).

그리고, 이들 제요건을 어느정도 충족하는 중합체의 일례로서, p-히드록시스티렌, 아크릴산n-부틸 및 아크릴산으로 이루어진 공중합체가 예시되어 있다(일본국 특개평 8-94827호 공보, 일본국 특개평 8-94829호 공보등). 그러나, 본 발명자들이 이 공중합체의 성능을 조사한바, 용제에의 용해성이 아직 충분한 것은 아니고, 또 열안정성도 충분하다고는 말하기 어려운 것을 알았다.

또, 일본국 특개소 61-293249호 공보에는, 제진성을 가진 수지조성물에 사용되는 공중합체의 일례로서, 4-(1-메틸에테닐)페놀과 아크릴산n-부틸로 이루어진 2원공중합체가 개시되어 있다. 그러나 이 공중합체는 알칼리현상액에의 용해속도가 극히 낮고, 또, 비닐에테르화합물과의 상용성에도 결여가 있기때문에, 따라서 이대로 사용할 수는 없다.

발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 발명의 목적은, 상기한 포토레지스트재료로서 유용한 포지티브형 수지조성물 및 그 조성물을 사용한 레지스트패턴형성 방법을 제공하는데 있다.

본 발명자들은, 포지티브형 수지조성물의 수지성분으로서, 4-(1-메틸에테닐)페놀과 각종모노머와의 공중합체를 여러가지 합성하여, 이들의 기본물성과 구조와의 상호관계를 조사하면서 상세히 검토한바, 놀랍게도, 4-(1-메틸에테닐)페놀, 아크릴산에스테르류 및 아크릴산류로 이루어진 공중합체로서, 또한 이들 구성단위가 어느특정의 조성비인 공중합체를 사용함으로써, 포토레지스트재료에 필요한 상기 5요건(①용제용해성, ②알칼리현상액에의 용해속도, ③산화산성, ④투명성 및 ⑤열안정성)을 전체 충족시키는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

발명의 구성 및 작용

즉 본 발명은, (i) 베이스폴리머, 에테르결합함유올레핀성불포화화합물 및 산발생제를 함유해서 이루어지는 포지티브형 수지조성물에 있어서, 베이스폴리머로서, 식(1)



로 표시되는 구성단위, 식(2)



(식중에서, R^1 은 수소 또는 메틸기, R^2 는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 무치환알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 치환알킬기)에 의해 표시되는 구성단위, 및식 (3)



(식중에서, R^3 은 수소 또는 메틸기)로 표시되는 구성단위를 가진 공중합체로서, $a=0.05$ 내지 0.7 , $b=0.15$ 내지 0.8 및 $c=0.01$ 내지 0.5 이며, 또한 $a+b+c=1$ 인 것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물.

(ii) 식(1)~(3)의 구성단위를 가진 공중합체와 에테르결합함유올레핀성불포화화합물과의 배합비가, 양자의 총합계중량% 환산에 의해 공중합체/불포화화합물로서 $0.5\sim 50/99.5\sim 50$ 중량%이고, 산발생제가 공중합체와 올레핀성불포화화합물의 합계량 100중량부에 대해서 $0.1\sim 40$ 중량부인 (i)에 기재한 포지티브형 수지조성물.

(iii) 식(2)로 표시되는 구성단위의 R^2 가 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 무치환알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 히드록시치환알킬기인 (i)에 기재한 포지티브형 수지조성물.

(iv) 식(2)로 표시되는 구성단위의 R^2 가 메틸기, 에틸기, n -프로필기, 이소프로필기, n -부틸기, 이소부틸기, sec -부틸기 또는 2-히드록시에틸기의 어느 하나인 (i)에 기재한 포지티브형 수지조성물.

(v) 식(2)로 표시되는 구성단위를 구성하는 원료가, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산 n -프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산 n -부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산 sec -부틸, 아크릴산2-히드록시에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산 n -프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산 n -부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산 sec -부틸 또는 메타크릴산2-히드록시에틸의 어느 하나의 아크릴산에스테르류인 (i)에 기재한 포지티브형 수지조성물.

(vi) 상기 공중합체가, 식(1)중의 a 가 0.20 내지 0.45 , 식(2)중의 b 가 0.25 내지 0.70 , 및 식 (3)중의 c 가 0.15 내지 0.40 이고, 또한 $a+b+c=1$ 인 것을 특징으로 하는 (i)에 기재한 포지티브형 수지조성물.

(vii) 식(1), 식(2) 및 식(3)으로 표시되는 구성단위를 가진 공중합체가,식(4)



(식중에서, R^1 은 수소 또는 메틸기, R^2 는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 무치환알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 치환알킬기를 표시한다.)에 의해 표시되는 구성단위, 및

식(5)



(식중에서, R³은 수소 또는 메틸기를 표시한다.)에 의해 표시되는 구성단위를 가진 공중합체로서, 이들의 구성단위의 합계 함유율이 60몰이상의 교호공중합체인 (i) 또는 (v)에 기재한 포지티브형 수지조성물.

(viii)상기 수지조성물이 광증감제를 함유하는 것을 특징으로 하는 (i)-(vii)의 어느 하나에 기재한 포지티브형 수지조성물.

(ix) 식(1)-(3)의 구성단위를 가진 공중합체와 에틸결합하유올레핀성 불포화화합물과의 배합비가, 양자의 총합계량량% 환산에 의해 공중합체/불포화화합물로서 0.5-50/99.5-50중량%이고, 산발생제가 공중합체와 올레핀성불포화화합물의 합계량 100중량부에 대해서 0.1-40중량부이고, 광증감제가, 공중합체, 올레핀성불포화화합물 및 산발생제의 합계량 100중량부에 대해서 0.1-20중량부인 (viii)에 기재한 포지티브형 수지조성물.

(x) 상기 (i)-(vii)의 어느 하나에 기재한 조성물로 형성되고, 자외선조사부는 유기용제 또는 수성현상액에 용해 혹은 분산하나, 미조사부는 유기용제 또는 수성현상액에 실질적으로 용해 혹은 분산하지 않는 것을 특징으로 하는 포지티브형 자외선감광성레지스트.

(xi) 상기 (i)-(vii)의 어느 하나에 기재한 조성물로 형성되고, 열선조사부는 유기용제 또는 수성현상액에 용해 혹은 분산하나, 미조사부는 유기용제 또는 수성현상액에 실질적으로 용해 혹은 분산하지 않는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감열성 레지스트.

(xii) 상기 (viii) 또는 (ix)에 기재한 조성물로 형성되고, 가시광선조사부는 유기용제 또는 수성현상액에 용해 혹은 분산하나, 미조사부는 유기용제 또는 수성현상액에 실질적으로 용해 혹은 분산하지 않는 것을 특징으로 하는 포지티브형 가시광 감광성레지스트.

(xiii) 상기 (i)-(ix)의 어느 하나에 기재한 포지티브형 수지조성물을 유기용제에 용해 혹은 분해해서 얻게되는 유기용제형 수지조성물.

(xiv) 상기 (i)-(ix)의 어느 하나에 기재한 포지티브형 수지조성물을 물에 용해 혹은 분해해서 얻게되는 수성수지조성물.

(xv) 포지티브형 수지조성물의 수용화 혹은 수분산화는, 포지티브형 수지조성물속의 음이온성기를 알칼리에 의해 중화함으로써 행해지는 것을 특징으로 하는 (xiv)에 기재한 수성수지조성물.

(xvi) 상기 (i)-(ix)의 어느 하나에 기재한 포지티브형 수지조성물을 지지기재 표면에 도장해서 얻게되는 고체형상의 포지티브형 수지피막층을 가진 포지티브형 드라이브필름(xvii) 하기 공정(1) 상기 (i)-(ix)의 어느 하나에 기재한 포지티브형 수지조성물을 기재표면에 도포해서 레지스트피막을 형성하는 공정.

(2) 기재상에 형성된 레지스트피막에 소망의 패턴(화상)을 얻을 수 있도록 활성에너지선을 직접 혹은 마스크필름을 통과해서 조사하는 공정.

(3) 레지스트피막을 현상처리해서 기재상에 레지스트패턴을 형성하는 공정.

을 필수공정으로 하는 것을 특징으로 하는 레지스트패턴형성방법.

(xviii)하기 공정(1) 상기 (i)-(ix)의 어느하나에 기재한 포지티브형 수지조성물을 지지기재표면에 도장해서 얻게되는 고체형상의 포지티브형 수지피막층을 가진 포지티브형 드라이브필름을 형성하는 공정,(2) 피착기재표면에, 상기 피착기재표면과 상기 드라이브필름의 상기 수지피막층이 면접하도록 붙이는 공정,(3) 상기 드라이브필름의 지지기재를 박리해서, 혹은 박리하지 않고, 소망의 패턴을 얻을 수 있도록 표면으로부터 활성에너지선을 직접 혹은 마스크필름을 통과해서 조사하는 공정,(4) 상기 공정(3)에서 지지기재를 박리하고 있지 않은 경우는 박리한 후, 레지스트피막을 현상처리해서 기재상에 레지스트패턴을 형성하는 공정을 필수공정으로 하는 것을 특징으로 하는 레지스트패턴형성방법.

에 관한 것이다.

본 발명에 의하면, 4-(1-메틸에테닐)페놀(a), 아크릴산에스테르류(b) 및 아크릴산류(c)로 이루어진 공중합체, 데테르겔 합합유올레핀성 불포화화합물 및 산발생제를 함유해서 이루어진 포지티브형 수지조성물을 사용하고 있으므로써, 상기 조성물로 형성되는 레지스트피막이, 특히, 가열에 의해 현상액에 대해서 용해하지 않는 강인한 가교피막이 형성되는 동시에, 상기 가교피막에 활성에너지선을 조사한 부분은 상기 피막이 분해되어 현상액에 의해 용해성이 있는 피막이 되므로, 미세하고 샤프한 레지스트패턴피막을 형성할 수 있는 현저한 효과를 발휘할 수 있다.

본 발명 조성물에 의해 사용하는 감광용 수지는 식(1), 식(2) 및 식(3)으로 표시되는 구성단위를 가진 공중합체(이하, 단지 「공중합체」라고 약할 수 있다.)로서, $a=0.05$ 내지 0.7 , $b=0.15$ 내지 0.8 및 $c=0.01$ 내지 0.5 이고, 또한 $a+b+c=1$ 이다.

식(2)에 있어서의 R^2 는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 무치환알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 치환알킬기이며, 구체적으로는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, t-부틸기, 시클로헥실기 또는 시클로펜틸기 등의 무치환알킬기, 히드록시에틸기, 1-히드록시에틸기, 2-히드록시에틸기, 1-히드록시n-프로필기, 2-히드록시n-프로필기, 3-히드록시n-프로필기, 1-히드록시이소프로필기, 2,3-디히드록시n-프로필, 1-히드록시n-부틸기, 2-히드록시n-부틸기, 3-히드록시n-부틸기 또는 4-히드록시n-부틸기 등의 히드록시치환알킬기, 메톡시에틸기, 에톡시에틸기, 1-메톡시에틸기, 2-메톡시에틸기, 2-에톡시에틸기, 1-메톡시n-프로필기, 2-메톡시n-프로필기, 4-메톡시n-부틸기, 2-(2-에톡시에톡시)에틸기, 글리시딜기, 테트라히드로푸르푸릴기 또는 2-테트라히드로푸르푸릴기 등의 알콕시치환알킬기, 2,2,2-트리플루오로에틸기, 헥사플루오로이소프로필기, 2,2,3,4,4,4-헥사플루오로부틸기, 2-클로로에틸기, 트리클로로에틸기, 2-브로모에틸기 또는 헵타플루오르-2-프로필기 등의 할로겐치환알킬기, 2-시아노에틸기 등의 시아노치환알킬기, 또는 2-(디메틸아미노)에틸기, 3-(디메틸아미노)프로필기 또는 3-디메틸아미노네오펜틸기 등의 디알킬아미노치환알킬기이다.

바람직하기는, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분기의 무치환 또는 히드록시치환 알킬기이고, 더욱 바람직하기는, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기 또는 2-히드록시에틸기이다. 이들은 일종의 구성단위뿐만 아니라 2종이상의 구성단위를 가지고 있어도 상관없다. 즉, 식(1), 2종이상의 식(2) 및 식(3)으로 표시되는 구성단위를 가진 공중합체와 같이, 4종 또는 그이상의 구성단위를 가진 공중합체도 본 발명조성물에서 사용할 수 있다.

식(3)에 있어서 R^3 은, 수소 또는 메틸기이다. 이들도 한쪽의 구성단위뿐만 아니라, 양쪽의 구성단위를 가진 공중합체이어도 상관없다.

또, 본 발명 조성물에서 사용하는 공중합체에 있어서는, 식(1), 식(2) 및 식(3)에 의해 표시되는 구성단위의 조성비는 극히 중요하고, 조성비 a, b, c가 $a+b+c=1$ 이 되도록 했을때, 한 실시형태에서는 $a=0.05$ 내지 0.7 , $b=0.15$ 내지 0.8 및 $c=0.01$ 내지 0.5 가 되는 조성비이다. 바람직한 실시형태에서는, $a=0.1$ 내지 0.5 , $b=0.20$ 내지 0.75 및 $c=0.1$ 내지 0.4 이고, 더욱 바람직한 실시형태에서는, $a=0.20$ 내지 0.45 , $b=0.25$ 내지 0.70 및 $c=0.15$ 내지 0.40 이다. !E, 식(2) 및/또는 식(3)에 의해 표시되는 구성단위가 2종이상의 경우, 이때의 조성비b 또는 c는 각각의 구성단위의 조성비 b의 합계이다. 또한 조성비 a, b, c는

$^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 에 의해서 결정했다.

본 발명 조성물에서 사용하는 공중합체는, 식(1), 식(2) 및 식(3)에 의해 표시되는 구성단위가 랜덤으로 공중합하고 있는 것이라도, 3구성단위가 교호로 공중합하고 있는 것이라도, 또, 블록공중합하고 있는 것이라도 상관없다. 그러나, 0 들중, 식(1)에 의해 표시되는 구성단위와 식(2) 및 식(3)에 의해 표시되는 구성단위가, 교호로 공중합한 부분이 많은 공중합체가 바람직하다. 즉, 가장 바람직한 공중합체로서는,

식(4)



(식중에서, R^1 은 수소 또는 메틸기, R^2 는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 무치환알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 치환알킬기를 표시한다.)에 의해 표시되는 구성단위, 및

식(5)



(식중에서, R^3 은 수소 또는 메틸기를 표시한다.)에 의해 표시되는 구성단위를 가진 공중합체로서, 이들의 구성단위의 합계 함유율이 50몰이상, 바람직하기는 60몰이상의 교호공중합체이다.

본 발명조성물에서 사용하는 공중합체의 중량평균분자량(Mw)은, 당해 공중합체의 사용목적에 따라 다르고 똑같지는 않으나, 예를 들면, 감광성조성물의 베이스폴리머로서 사용하는 경우, 통상, 3,000 내지 100,000이고, 바람직하기는 4,000 내지 70,000이고, 더욱 바람직하기는 5,000 내지 50,000이다.

또 분자량분산도(Mw/Mn)는, 통상, 1.0 내지 3.5이고, 바람직하기는 1.0 내지 3.0이고, 더욱 바람직하기는 1.0 내지 2.5의 범위이다. 또한, 중량평균분자량 및 분자량분산도는 폴리스티렌탄산의 겔퍼미에이션크로마토그래피(GPC)에 의해서 측정했다.

본 발명 조성물에서 사용하는 공중합체의 유리전이점은, 그 조성이나 조성비에 따라서 다르나, 통상, 0 내지 200℃. 바람직하기는 10 내지 150℃, 더욱 바람직하기는 30 내지 120℃이다. 또한, 유리전이점은 시차(示差)주사형 열량계(DSC)에 의해서 측정했다.

또, 본 발명 조성물에서 사용하는 공중합체는 투명성에 뛰어나 있고, 통상, 350nm에 있어서의 투과율은 70%/μm 이상이고, 바람직하기는 90%/μm 이상, 더욱 바람직하기는 95%/μm 이상이다. 또한, 투과율은 석영판상에 스핀코트법에 의해 1 μm의 막을 작성하여, 자외가시분광광도계에 의해 350nm에 있어서의 투과율을 측정하여 결정했다.

또한, 본 발명 조성물에서 사용하는 공중합체는, 알칼리수용액에 대한 용해성능에도 뛰어나있고, 통상, 2.38중량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액에서의 용해속도는 1μm/분 이상, 바람직하기는 5μm/분 이상이다. 또한, 용해속도는, 구리피복기판위에 바코우터를 사용해서 도포하고, 80℃로 30분간 가열하여 5μm의 피막을 형성시키고, 이것을 2.38중량% 테트라메틸암모늄히드록시드수용액에 침지하여, 1분후의 피막의 막두께를 지침식막후계에 의해 측정해서 구했다.

본 발명 조성물에서 사용하는 공중합체는, ①4-(1-메틸에테닐)페놀, ②식(6)에서 표시되는 아크릴산에스테르류, ③식(7)에서 표시되는 아크릴산류, ④라디칼중합개시제 및 ⑤용매를, ①, ② 및 ③을 특징의 몰비에 의해 혼합하여, 가열함으로써 얻게된다.



(식중에서 R^1 은 수소 또는 메틸기, R^2 는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 무치환알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 치환알킬기)



(식중에서, R^3 은 수소 또는 메틸기)상기 원료인 4-(1-메틸에테닐)페놀은, 비스페놀A의 열분해에 의해 용이하게 얻어진다(일본국 특공소 56-52886등).

또 하나의 원료인 식(6)에 의해 표시되는 아크릴산에스테르류로서는, 구체적으로는, 예를 들면, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산 n -프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산 n -부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산 sec -부틸, 아크릴산 t -부틸, 아크릴산시클로헥실 또는 아크릴산시클로펜틸 등의 아크릴산무치환알킬에스테르, 아크릴산히드록시메틸, 아크릴산1-히드록시에틸, 아크릴산2-히드록시에틸, 아크릴산1-히드록시 n -프로필, 아크릴산2-히드록시 n -프로필, 아크릴산3-히드록시 n -프로필, 아크릴산1-히드록시이소프로필, 아크릴산2,3-디히드록시프로필, 아크릴산1-히드록시 n -부틸, 아크릴산2-히드록시 n -부틸, 아크릴산3-히드록시 n -부틸 또는 아크릴산4-히드록시 n -부틸 등의 아크릴산히드록시치환알킬에스테르, 아크릴산메톡시메틸, 아크릴산에톡시메틸, 아크릴산1-메톡시에틸, 아크릴산2-메톡시에틸, 아크릴산2-에톡시에틸, 아크릴산1-메톡시 n -프로필, 아크릴산2-메톡시 n -프로필, 아크릴산4-메톡시 n -부틸, 아크릴산2-(2-에톡시에톡시)에틸, 아크릴산글리시딜, 아크릴산테트라히드로푸르푸릴 또는 아크릴산2-테트라히드로푸르푸릴 등의 아크릴산알콕시치환알킬에스테르, 아크릴산2,2,2-트리플루오르에틸, 아크릴산헥사플루오르이소프로필, 아크릴산2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸, 아크릴산2-클로로에틸, 아크릴산트리클로로에틸, 아크릴산2-브로모에틸 또는 아크릴산헥타플루오르-2-프로필 등의 아크릴산할로겐치환알킬에스테르, 아크릴산2-시아노에틸 등의 아크릴산시아노치환알킬에스테르, 아크릴산2-(디메틸아미노)에틸, 아크릴산3-(디메틸아미노)프로필 또는 아크릴산3-디메틸아미노네오펜틸 등의 아크릴산 디알킬아미노치환알킬에스테르, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산 n -프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산 n -부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산 sec -부틸, 메타크릴산 t -부틸, 메타크릴산시클로헥실 또는 메타크릴산시클로펜틸 등의 메타크릴산무치환알킬에스테르, 메타크릴산히드록시메틸, 메타크릴산1-히드록시에틸, 메타크릴산2-히드록시에틸, 메타크릴산1-히드록시 n -프로필, 메타크릴산2-히드록시 n -프로필, 메타크릴산3-히드록시 n -프로필, 메타크릴산1-히드록시이소프로필, 메타크릴산2,3-디히드록시프로필, 메타크릴산1-히드록시 n -부틸, 메타크릴산2-히드록시 n -부틸, 메타크릴산3-히드록시 n -부틸 또는 메타크릴산4-히드록시 n -부틸 등의 메타크릴산히드록시치환알킬에스테르, 메타크릴산메톡시메틸, 메타크릴산1-메톡시에틸, 메타크릴산2-메톡시에틸, 메타크릴산2-에톡시에틸, 메타크릴산1-메톡시 n -프로필, 메타크릴산2-메톡시 n -프로필, 메타크릴산4-메톡시 n -부틸, 메타크릴산2-(2-에톡시에톡시)에틸, 메타크릴산글리시딜, 메타크릴산테트라히드로푸르푸릴 또는 메타크릴산2-테트라히드로푸르푸릴 등의 메타크릴산알콕시치환알킬에스테르, 메타크릴산2,2,2-트리플루오르에틸, 메타크릴산헥사플루오르이소프로필, 메타크릴산2,2,3,4,4,4-헥사플루오르부틸, 메타크릴산2-클로로에틸, 메타크릴산트리클로로에틸, 메타크릴산2-브로모에틸 또는 메타크릴산헥타플루오르-2-프로필 등의 메타크릴산할로겐치환알킬에스테르, 메타크릴산2-시아노에틸 등의 메타크릴산시아노치환알킬에스테르, 메타크릴산2-(디메틸아미노)에틸, 메타크릴산3-(디메틸아미노)프로필 또는 메타크릴산3-디메틸아미노네오펜틸 등의 메타크릴산 디알킬아미노치환알킬에스테르 등과 같이, 아크릴산 또는 메타크릴산의, 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 무치환알킬에스테르 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 치환알킬에스테르를 들 수 있다.

이들중에서, 바람직하기는, 아크릴산무치환알킬에스테르, 아크릴산히드록시치환알킬에스테르, 메타크릴산무치환알킬에스테르 또는 메타크릴산히드록시치환알킬에스테르이고, 더욱 바람직하기는, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산 n -프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산 n -부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산 sec -부틸, 아크릴산2-히드록시메틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산 n -프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산 n -부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산 sec -부틸 또는 메타크릴산2-히드록시에틸이다. 또, 이들의 아크릴산에스테르류는, 1종 또는 2종이상을 동시에 또는 혼합해서 사용할 수 있고, 이 경우는 2종이상의 식(2)로 표시되는 구성단위가 랜덤으로 공중합한 구조의 공중합체를 얻을 수 있다. 이때의 조성비는 2종이상의 식(2)로 표시되는 구성단위의 조성비의 합계이다.

또 하나의 원료인 식(7)에 의해 표시되는 아크릴산류란, 아크릴산 또는 메타크릴산이고, 이들 아크릴산 또는 메타크릴산은 단독으로도, 동시에 또는 혼합해서 사용할 수도 있다.

이들의 4-(1-메틸에테닐)페놀, 아크릴산에스테르류 및 아크릴산류에는, 안정제로서 수산화칼륨 등의 알칼리성착염이

나 중합금지제 등이 함유되어 있는 경우가 있고, 이들은 재결정이나 증류 등의 통상의 정제조작을 행하여 안정화제를 제거한 후 사용하는 것이 바람직하나, 특히 정제조작을 행하지 않고 시판품을 그대로 사용할 수도 있다.

이들의 4-(1-메틸에테닐)페놀, 아크릴산에스테르류 및 아크릴산류의 사용량은, 소망하는 공중합체의 조성비에 맞추는 것이 바람직하고, 4-(1-메틸에테닐)페놀, 아크릴산에스테르류 및 아크릴산류의 몰비가, 0.05 내지 0.7:0.15 내지 0.8:0.01 내지 0.5이고, 또한 이 몰비의 합계가 1이 되는 량이다. 바람직하기는, 0.1 내지 0.5:0.20 내지 0.75:0.1 내지 0.4이고, 더욱 바람직하기는, 0.20 내지 0.45:0.25 내지 0.70:0.15 내지 0.40이다.

이 공중합체의 제조방법에서 사용하는 라디칼중합개시제로서는, 통상의 라디칼중합에 있어서 사용되는 개시제는 어느 것이나 사용할 수 있고, 예를 들면, 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산칼르보니트릴, 아조비스-2-아미노프로판염산염, 아조비스이소부티르산디메틸, 아조비스이소부틸아미딘염산염 또는 4,4'-아조비스-4-시아노발레리산 등의 아조계개시제, 과산화벤조일, 2,4-디클로로과산화벤조일, 과산화디-tert-부틸, 과산화라우로일, 과산화아세틸, 과산화디이소프로필디카보네이트, 규텐히드로퍼옥사이드, tert-부틸히드로퍼옥사이드, 디크릴퍼옥사이드, p-텐탄히드로퍼옥사이드, 피난히드로퍼옥사이드, 메틸에틸케톤퍼옥사이드, 시클로헥사논퍼옥사이드, 디이소프로필퍼옥사이드카르보네이트, tert-부틸퍼옥사이드라우레이트, 디-tert-부틸퍼옥사이드프탈레이트, 디벤질옥사이드 또는 2,5-디메틸헥산-2,5-디히드로퍼옥사이드 등의 과산화물계 개시제, 또는 과산화벤조일-N,N-디메틸아닐린 또는 퍼옥소2황산-아황산수소나트륨 등의 레독스계개시제 등을 들 수 있다.

이들중, 아조계개시제 또는 과산화물계 개시제가 바람직하고, 더욱 바람직하기는, 아조비스이소부티로니트릴, 아조비스-2,4-디메틸발레로니트릴, 아조비스시클로헥산칼르보니트릴, 아조비스이소부티르산디메틸, 과산화벤조일, 2,4-디클로로과산화벤조일, 과산화디-tert-부틸, 과산화라우로일, 과산화디이소프로필디카보네이트 또는 과산화아세틸이다. 이들의 라디칼중합개시제는, 단독으로도 또는 2종 이상을 동시에 또는 순차적으로 사용할 수도 있다.

이들의 사용량은, 가열개시시에 있어서, ①4-(1-메틸에테닐)페놀, ②식(6)에서 표시되는 아크릴산에스테르류 및 ③식(7)에서 표시되는 아크릴산에스테르류의 합계사용량에 대해서 0.0001 내지 1몰비가 되는 량이고, 바람직하기는 0.001 내지 0.1몰비, 더욱 바람직하기는 0.005 내지 0.05몰비가 되는 량이다. 본 발명의 방법에 있어서는, 라디칼중합개시제의 합계사용량이 이 량이면되고, 가열개시시부터 전체량을 들어넣어도, 가열개시후에 전체량 또는 일부를 추가사용해도 상관없다.

사용할 수 있는 용매로서는, 반응을 저해하지 않는 것이면, 어느 것이라도 사용할 수 있으나, 구체적으로는, 예를 들면, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논, 시클로펜타논 또는 r-부틸로락톤 등의 케톤류, n-프로필알콜, 이소프로필알콜, n-부틸알콜, tert-부틸알콜, n-옥타놀, 2-에틸헥사놀 또는 n-도데실알콜 등의 알콜류, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 또는 디에틸렌글리콜 등의 글리콜류, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜에틸에테르 또는 테트라히드로프란, 디옥산 등의 에테르류, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 또는 디에틸렌글리콜모노메틸에테르 등의 알콜에테르류, 포름산r-프로필, 포름산이소프로필, 포름산n-부틸, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산n-프로필, 아세트산이소프로필, 아세트산n-부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산n-아밀, 아세트산n-헥실, 프로피온산메틸, 프로피온산에틸 또는 부티르산메틸 등의 에스테르류, 2-옥시프로피온산메틸, 2-옥시프로피온산에틸, 2-옥시프로피온산n-프로필, 2-옥시프로피온산이소프로필, 2-옥시-2-메틸프로피온산에틸 또는 2-옥시-3-메틸부티르산에틸 등의 모노옥시카르복시산에스테르류, 메톡시아세트산에틸, 에톡시아세트산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸, 3-메톡시프로피온산에틸 또는 3-메톡시프로피온산에틸 등의 알콕시카르복시산에스테르류, 셀로소르브아세테이트, 메틸셀로소르브아세테이트, 에틸셀로소르브아세테이트 또는 부틸셀로소르브아세테이트 등의 셀로소르브에스테르류, 벤젠, 톨루엔 또는 크실렌 등의 방향족 탄화수소류, 트리클로로에틸렌, 클로로벤젠 또는 디클로로벤젠 등의 할로겐화탄화수소류, 디메틸아세토아미드, 디메틸포름아미드, N-메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈 또는 N,N'-디메틸이미다졸리딘 등의 아미드류 등을 들 수 있다.

이들 용매는, 단독으로도 또는 2종 이상을 혼합해서 사용해도 된다. 또 이들용매의 사용에 의해서, 반응액이 균일상(相)으로 되는 것이 바람직하나, 불균일의 복수상으로 되어도 상관없다. 용매의 사용량은, 사용하는 원료나 라디칼중합개시제의 종류나 량 및 소망하는 공중합체의 분자량 등에 의해 변화하여, 균일하지는 않으나, 통상, 사용하는 전체원료 100중량부에 대해서 5 내지 10000중량부, 바람직하기는 20 내지 5000중량부, 더욱 바람직하기는 50 내지 1000중량부의 범위이다.

상기 중합반응의 실시방식은, 특히 한정되는 것은 아니고, ①4-(1-메틸에테닐)페놀, ②식(6)에서 표시되는 아크릴산에스테르류 및 ③식(7)에서 표시되는 아크릴산에스테르류, ①라디칼중합개시제, 및 ⑤용매 등이 효과적으로 혼합되어 첨가되는 방법이면 어떠한 방법이라도 되고, 회분식(回分式), 반회분식 또는 연속유동식의 어느 것이라도 상관없다. 예를 들면, 이들 원료를 일괄해서 반응용기에 삽입하여 가열을 개시하는 방법이나, 원료, 라디칼 중합개시제 및 용매를 연속적 또는 간헐적으로, 적어도 일부의 용매가 삽입된 반응기에 삽입하는 방법 등이 통상 채용된다.

이들 방법중, 가열개시시로부터 종료시까지, 반응계속에 존재하는 4-(1-메틸에테닐)페놀 당해 아크릴산에스테르류 및 당해아크릴산에스테르류의 합계농도가 항상 20중량%이하가 되도록 조정하면서 반응을 행하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 4-(1-메틸에테닐)페놀, 당해아크릴산에스테르류 및 당해 아크릴산에스테르류가 중합반응에 의해 소비됨에 따라, 그 량에 맞추어서 새로이 이들 원료를 연속적 또는 간헐적으로 반응계속에 장입하는 방법이다. 보다 구체적으로는, 예를 들면, 반응기에 용매만을 장입한 후, 이들 원료와 라디칼중합개시제를 연속적 또는 간헐적으로 반응계속에 장입하는 방법, 반응기에 용매 및 라디칼중합개시제를 장입한 후 이들 원료를 연속적 또는 간헐적으로 반응계속에 장입하는 방법, 반응기에 일부의 용매 및 라디칼중합개시제를 장입한 후 이들 원료 및 나머지의 용매 및 라디칼중합개시제를 연속적 또는 간헐적으로 반응계속에 장입하는 방법, 또는 반응기에 일부의 원료, 라디칼중합개시제 및 용매를 연속적 또는 간헐적으로 반응계속에 장입하는 방법 등을 들 수 있다.

상기 제조방법에서는, 가열에 의해 중합반응을 진행시킨다. 가열온도는 중합반응이 진행되는 온도이면 어느것이이라도 상관 없고, 소망하는 중합체의 중합도, 조성 및 조성비, 및 사용하는 라디칼중합개시제 및 용매의 종류나 량에 따라서 균일하지는 않으나, 통상 50 내지 250℃로 가열한다. 바람직하기는 50 내지 180℃이고, 더욱 바람직하기는 60 내지 160℃이다.

중합반응시간도, 소망하는 중합체의 중합도, 조성 및 조성비, 및 사용하는 라디칼중합개시제 및 용매의 종류나 량에 따라서 균일하지는 않다. 그러나, 통상 40시간 이내이고, 바람직하기는 0.01 내지 20시간의 범위이다. 반응은 경우에 따라서 감압, 상압(常壓) 또는 가압(加壓)의 어느 것으로도 실시할 수 있다.

상기 중합반응은, 질소나 아르곤 등의 불활성가스분위기하에서 행하는 것이 바람직하나, 공기 등의 분자형산소의 존재 하에서도 행할 수 있다.

또, 상기 제조방법에서는, 공중합체의 수량(收量)을 향상시키는 목적이나, 공중합체의 구성단위의 배열을 변화시키는 목적등으로, 폐쇄화합물 등의 첨가제를 사용할 수도 있다.

중합반응종료후, 반응혼합액으로부터, 용제추출법, 분별침전법 또는 박막증발법 등의 통상 방법에 의해, 생성한 공중합체를 분리(單離)할 수 있다. 또, 경우에 따라서는, 목적물인 공중합체를 분리하는 일없이 그대로 용도에 사용할 수도 있다.

본 발명 조성물에서 사용하는 에테르결합함유올레핀성불포화화합물로서는, 1분자속에 비닐에테르기($\text{식-R}^1-\text{C}=\text{CH}=\text{CH}_2$ [여기서, R^1 는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 탄소수 1~6의 직쇄형상 혹은 분기쇄형상의 알킬렌기를 표시한다]), 1-프로페닐에테르기, 1-부테닐에테르기 등의 불포화에테르기를 약 1~4개, 바람직하기는 2~4개 함유하는 사본자량 또는 고본자량의 화합물을 사용할 수 있다.

상기 에테르결합함유올레핀성 불포화화합물로서는, 예를 들면, 비스페놀A, 비스페놀F, 비스페놀S, 페놀수지 등의 폴리페놀화합물이라, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리스티톨 등의 폴리알콜류와 클로로에틸비닐에테르 등의 할로겐화 알킬비닐에테르와의 축합물 등을 들 수 있다. 특히, 상기 폴리페놀화합물과 할로겐화 알킬비닐에테르와의 축합물이, 에칭내성, 형성되는 패턴의 정밀도 등의 관점에서 적알맞다.

또, 상기 에테르결합함유올레핀성불포화화합물에 있어서, 상기한 불포화에테르기를 1분자속에 약 1~4개, 바람직하기는 2~4개와 1분자속에 1개이상의 우레탄결합을 가진 에테르결합함유올레핀성폴리우레탄계불포화화합물도 사용할 수 있다.

상기 폴리우레탄계 불포화화합물로서는, 예를 들면, 하기 폴리아소시아네이트화합물, 히드록시에틸비닐에테르와 같은 히드록시알킬비닐에테르 및 필요에 따라서 상기 1분자속에 2개이상의 수산기함유화합물과의 반응물; 비스페놀A, 비스페놀F, 비스페놀S, 페놀수지 등의 폴리페놀화합물, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 트리메틸올프로판, 트리메틸올에탄, 펜타에리스티톨 등의 폴리알콜류 및 하기 폴리아소시아네이트화합물 및 클로로에틸비닐에테르 등의 할로겐화알킬비닐에테르와의 축합물등을 들 수 있다. 특히, 폴리아소시아네이트화합물과 히드록시알킬비닐에테르와의 반응물이, 에칭내성, 형성되는 패턴의 정밀도등의 관점에서 적알맞다.

상기 폴리아소시아네이트화합물로서는, 예를 들면, 지방족계다이소시아네이트화합물로서, 예를 들면, hexa메틸렌다이소시아네이트, 트리메틸렌다이소시아네이트, 1,4-테트라메틸렌다이소시아네이트, 펜타메틸렌다이소시아네이트, 1,2-프로필렌다이소시아네이트, 1,2-부틸렌다이소시아네이트, 트리메틸hexa메틸렌다이소시아네이트, 디이머산다이소시아네이트, 리신다이소시아네이트, 2,3-부틸렌다이소시아네이트, 1,3-부틸렌다이소시아네이트 등; 지방족계 다이소시아네이트화합물로서, 예를 들면, 이소포론다이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실다이소시아네이트), 메틸시클로헥산-2,4-(또는-2,6-)다이소시아네이트, 1,3-(또는 1,4-)디(이소시아나트메틸)시클로헥산, 1,4-시클로헥산다이소시아네이트, 1,3-시클로펜탄다이소시아네이트, 1,2-시클로헥산다이소시아네이트 등; 방향족다이소시아네이트화합물로서, 예를

들면 크실리렌다이소시아네이트, 메타크실리렌다이소시아네이트, 테트라메틸크실리렌다이소시아네이트, 툴릴렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 1,5-나프탈렌다이소시아네이트, 1,4-나프탈렌다이소시아네이트, 4,4'-톨루이딘다이소시아네이트, 4,4'-디페닐에테르다이소시아네이트, (m- 또는 p-)페닐렌다이소시아네이트, 4,4'-비페닐렌다이소시아네이트, 3,3'-디메틸-4,4'-비페닐렌다이소시아네이트, 비스(4-이소시아나트페닐)술폰, 이소프로피리덴비스(4-페닐이소시아네이트)등: 기타의 폴리이소시아네이트류로서, 예를 들면, 트리페닐메탄-4,4',4"-트리이소시아네이트, 1,3,5-트리아시아나트벤젠, 2,4,6-트리아시아나트톨루엔, 4,4'-디메틸디페닐메탄-2,2',5,5'-테트라이소시아네이트 등의 3개이상의 이소시아네이트기를 가진 폴리이소시아네이트화합물, 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 1,4-부틸렌글리콜, 폴리아릴렌글리콜, 트리메틸올프로판, 헥산트리올 등의 폴리올의 수산기에 대해서 이소시아네이트기가 과잉량이 되는 양의 폴리이소시아네이트화합물을 반응시켜서 이루어진 부가물, 헥사메틸렌다이소시아네이트, 디소포론 디소시아네이트, 툴릴렌다이소시아네이트, 크실리렌다이소시아네이트, 4,4'-디페닐메탄다이소시아네이트, 4,4'-메틸렌비스(시클로헥실이소시아네이트) 등의 뉴렛타입부가물, 이소시아놀고리타입부가물 등을 들 수 있다.

이들중에서, 특히 이소포론다이소시아네이트, 크실리렌다이소시아네이트, 툴릴렌다이소시아네이트, 1,6-헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,2,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트, 2,4,4-트리메틸헥사메틸렌다이소시아네이트 등이 바람직하다.

상기 에테르결합함유올레핀성불포화화합물은, 상온에서 액상인지 또는 그 융점 혹은 연화점이 150°C이하, 특히 130°C이하의 것이, 활성에너지선조사전의 가열시에, 상기 공중합체속의 카르복실기와 상기 불포화화합물속의 에테르기와의 부가반응이 발생하기 쉬우므로 이 범위를 가지고 있는 것이 바람직하다.

상기한 공중합체와 에테르결합함유올레핀성불포화화합물과의 배합비는, 양자의 총합계중량%한산으로 공중합체/에테르결합함유올레핀성불포화화합물이 0.5-50/99.5-50중량%, 바람직하게는 1-30/99-70중량%, 더욱 바람직하게는 1-15/99-85중량%의 범위가 좋다. 공중합체의 중량%가 0.5미만(에테르결합함유올레핀성불포화화합물 0.995를 초과하는 양)으로되면 비조사부의 내(耐)현상액성이 저하하는 경향이 있으며, 한편 공중합체의 중량%가 50을 초과(에테르결합함유올레핀성불포화화합물이 50을 하회)하면 감도 및 저장안정성이 저하하는 경향이 있으므로 바람직하지 않다.

본 발명 조성물에서 사용하는 산발생제는, 활성에너지선의 조사에 의해 산을 발생하는 화합물 및 혼합물이며, 이 발생하는 산을 축매로해서, 상기 공중합체와 상기 올레핀성불포화화합물과의 반응에 의해 가교한 레지스트피막을 분해시키는 것이며, 종래부터 공지된 것을 사용할 수 있다.

상기 산발생제로서 사용되는 화합물 및 혼합물의 예로는, 암모늄염, 포스포늄염, 술포늄염, 포스포늄염, 셀레늄염 및 요드늄염 등의 오늄염; 디아조늄; 할로겐계화합물; 유기금속/유기할로겐의 조합;; 강산, 예를 들면 툴루엔술폰산의 벤젠 및 o-니트로벤질에스테르; 및 미국특허번호4371605에 기재된 N-히드록시아미드 및 N-히드록시아미드술포네이트류가 포함된다. 아릴나프토퀴논디아지드-4-술포네이트류도 포함된다.

산발생제의 다른 유효한 군으로는, 정대(正對)이온으로서 방향족 오늄산발생제를 가진 아니온기가 부가되어 있는 올리고머류 및 폴리머류가 포함된다. 상기 폴리머류의 예로는, 미국특허번호 4,661,429의 컬럼, 9, 1-68행 및 컬럼 10, 1-14행(여기서는 참조에 넘겨진다)에 기술되어 있는 폴리머류가 포함된다.

또, 다른 석알맞는 산발생제는, ATASS, 즉 헥사플루오로안티몬, 산 3-(9-안토라세닐)프로필디페닐술포늄이다. 이 화합물에서는, 안토라센과 술포늄염이, 3개의 탄소로 이루어지는 사슬로 결합해 있다. 여기서 사용되어도 되는 산발생제의 추가적예는, 디페닐요드늄토실레이트, 벤조인토실레이트 및 헥사플루오로안티몬산트리아릴술포늄이다.

또, 상기한 산발생제로서 이외로, 예를 들면, 철-아렌착체류, 루테튬아렌착체류, 실란올-금속킬레이트착체류, 트리아진 화합물류, 디아지드나프토퀴논화합물류, 술폰산에스테르류, 술폰산이미드에스테르류 등을 사용할 수 있다. 또 일본국 특개평 7-146552호 공보, 동 특개평 11-237731호 공보(나프탈이미딜술포네이트), 동특개평 10-204407호공보(루테노센화합물)에 기재의 광산발생제도 사용할 수 있다.

광조사에 의해 노광을 행하는 경우에 석알맞는 광산발생제는, 디아릴요드늄 또는 트리아릴술포늄염이다. 이들은 일반적으로, 복합금속할로겐화물이온의 염, 예를 들면, 테트라플루오로볼로네이트, 헥사플루오로안티모네이트, 헥사플루오로아르세네이트 및 헥사플루오로포스페이트 등의 형태로 존재해 있다.

적외선 등의 열선조사에 적용하려면, 상기의 산발생제에 부가해서, 일본국 특개평 1-96169호 공보, 동특개평 2-1470호 공보, 동특개평 2-255646호 공보, 동특개평 2-268173호 공보, 동특개평 3-11044호 공보, 동특개평 3-115252호 공보, 동 특개평 4-1177호 공보, 동특개평 4-327574호 공보, 동특개평 4-308563호 공보, 동 특개평 4-328106호 공보, 동특개평 5-132461호 공보, 동특개평 5-132462호공보, 동특개평 5-140132호공보, 동특개평5-140209호 공보, 동특

개평 5-140210호 공보, 등록개평 5-170737호 공보, 등록개평 5-230190호 공보, 등록개평 5-230189호 공보, 등록개평 6-271532호 공보, 등록개평 6-271544호 공보, 등록개평 6-321897호 공보, 등록개평 6-321915호 공보, 등록개평 6-345726호 공보, 등록개평 6-345733호 공보, 등록개평 7-25852호 공보, 등록개평 7-25863호 공보, 등록개평 7-89909호 공보, 동재표(再表)95/501581호 공보, 국제공개WO97/08141 등에 기재되어 있는 열산발생제도 사용할 수 있다.

산발생제의 배합비율은, 상기 공중합체와 상기 올레핀성불포화화합물의 합계량 100중량부에 대해서 약 0.1~40중량부, 특히 약 0.2~20중량부의 범위에서 배합하는 것이 바람직하다.

본 발명 조성물을 가시광영역(400nm~520nm)의 광으로 사용하는 경우에는, 광증감제를 첨가하는 것이 바람직하다. 광증감제는, 가시광영역의 광을 흡수함으로써 여기되고, 공중합체나 산발생제와 상호작용을 가진 화합물이다. 이 상호작용은 여기된 광증감제로부터 공중합체 또는 산발생제에의 에너지이동이나 전자이동이 포함된다. 상기 광증감제는 상기한 것이라면, 종래부터 공지된 것을 사용할 수 있다.

광증감제로서는, 종래부터 공지된 광증감색소를 사용할 수 있다. 이러한 것으로는, 티옥산텐계, 크산텐계, 케톤계, 티오피릴륨, 베이스스티릴계, 메로시아닌계, 3-치환쿠마린계, 3,4-치환쿠마린계, 시아닌계, 아크리딘계, 티아딘계, 페노티아딘계, 안트라센계, 코로넨계, 벤즈안트라센계, 페릴렌계, 메로시아닌계, 케토쿠마린계, 푸마린계, 볼레이트계 등의 색소를 들 수 있다. 이들의 것은 1종 또는 2종이상 조합해서 사용할 수 있다. 볼레이트계 광증감색소로서는, 예를 들면, 일본국 특개평 5-241338호 공보, 등록개평 7-56885호 공보, 등록개평 7-225474호 공보, 등록개평 8-6245호, 등록개평 7-219223호, 등록개평 11-116612호, 등록개평 11-100408호, 등록개평 10-273504호 등을 들 수 있다.

광증감제의 배합비율은, 상기 공중합체, 상기 올레핀성불포화화합물, 산발생제의 합계량 100중량부에 대해서 일반적으로 20중량부이하, 바람직하게는 약 0.1~10중량부, 특히 약 0.1~5중량부의 범위에서 배합하는 것이 바람직하다.

본 발명 조성물로부터 형성된 피막은, 가열에 의해, 공중합체의 카복실기와 불포화에테르기와와의 부가반응에 의해 가교해서, 용제나 알칼리수용액에 대해서 불용성으로 되고, 이어서 활성에너지선을 조사하고, 또 조사후 가열하면, 본 발명 산의 촉매작용에 의해 가교구조가 절단되어서 조사부가 용제나 알칼리수용액에 대해서 재차 불용성으로 된다.

상기 조성물에 있어서는, 형성되는 막에 활성에너지선을 조사했을때에 발생하는 산에 의해서 산가수분해반응이 노장부분에서 발생하나, 이 산가수분해반응을 원활하게 진행시키려면 수분이 존재하는 것이 바람직하다. 이 때문에 본 발명의 조성물속에, 폴리에틸렌글리콜, 폴리프로필렌글리콜, 메틸셀룰로스, 에틸셀룰로스 등의 친수성수지를 함유시켜놓음으로써, 형성되는 도막속에 상기 반응에 필요한 수분을 용이하게 도입시킬 수 있게 된다. 이러한 친수성수지의 첨가량은, 통상, 수지조성물성분 100중량부에 대해서 일반적으로 20중량부이하, 바람직하게는 0.1~10중량부의 범위내로 할 수 있다.

본 발명 조성물에 있어서는, 유기용제나 수성현상액에 의한 용해성을 좋게하거나, 또, 반대로 나쁘게하거나 할 수 있다. 물 또는 유기용제에 불용성 또는 용해(또는 분산)를 표시하는 상기한 그외의 수지를 필요에 따라서 배합할 수 있다. 구체적으로는, 예를 들면, 페닐계수지, 폴리에스테르계수지, 아크릴계수지, 비닐계수지, 아세트산비닐수지, 에폭시계수지, 실리콘계수지, 불소계수지 및 이들의 2종이상의 혼합물 또는 변성물 등을 들 수 있다.

또, 본 발명조성물을 사용해서 형성되는 막에 적당한 가요성, 비접착성 등을 부여하기 위해, 본 발명조성물에는, 프탈산에스테르등의 가소제, 폴리에스테르수지, 아크릴수지등을 첨가할 수 있다.

또, 본 발명 조성물에는, 필요에 따라서, 유동성조절제, 가소제, 염료, 안료 등의 착색제 등을 첨가해도 된다.

또, 본 발명 조성물은, 유기용제형 자외광광성수지조성물, 유기용제형 가시광광성수지조성물, 유기용제형감광성수지조성물 등의 유기용제형 수지조성물, 또는, 수성자외광광성수지조성물, 수성가시광광성수지조성물, 수성감광성수지조성물 등의 수성수지조성물로서 사용할 수 있다.

상기한 유기용제형수지조성물은, 상기 포지티브형수지조성물을 유기용제(케톤류, 에스테르류, 에테르류, 실로산류, 방향족탄화수소류, 알콜류, 할로겐화탄화수소류등)에 용해 또는 분산해서 얻어지는 유기용제형수지조성물이다. 이 조성물은 지지체(예를 들면, 알루미늄, 마그네슘, 구리, 아연, 크롬, 니켈, 철 등의 금속 또는 이들을 성분으로한 합금의 시트 또는 이들 금속으로 표면처리한 프린트판, 플라스틱, 유리 또는 실리콘웨이퍼, 카본등)에 롤러, 롤코터, 스핀코터, 커튼코터, 스프레이, 정전도장, 침지도장, 실크인쇄 등의 수단에 의해 도포하고, 필요에 따라서 세팅한 후, 건조함으로써 레지스트재료(피막)를 얻을 수 있다.

상기한 수성수지조성물은, 상기 포지티브형 수지조성물을 물에 용해 또는 분산함으로써 얻을 수 있다. 이 조성물은 통상의

전착도장용 감광성재료와 마찬가지로 취급할 수 있고, 전착도장용의 도료로서 사용할 수 있다. 수성수지조성물로 수용화 또는 수분산화는, 포지티브형 수지조성물속의 카르복실기 등의 음이온성기를 아칼리(중화제)에 의해 중화함으로써 행하여진다.

상기한 알칼리중화제로서는, 예를 들면, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디에틸아민, 디메틸아미노에탄올, 시클로헥실아민, 암모니아 등을 사용할 수 있다. 중화제의 사용량은 포지티브형 수지조성물에 함유되는 이온성기 1당량당, 일반적으로, 0.2~1.0당량, 특히 0.3~0.8당량이 바람직하다.

상기한 이온성기함유수지로서, 카르복실기는 수지의 산가로 약 30~700mgKOH/g, 특히 약 40~600mgKOH/g의 범위의 것이 바람직하다. 산가가 약 30을 하회하면 현상액의 처리에 의한 미경화피막의 탈락성이 뒤떨어지기 때문에 다음의 대칭공정에서 구리를 충분히 제거할 수 없다고 하는 결점이 있으며, 한편 산가가 약 700을 상회하면 레지스트피막부(경화피막부)가 탈락하기 쉬워지기때문에 만족할 수 있는 구리회로가 형성되지 않는다고 하는 결점이 있으므로 바람직하지 않다.

전착도료는, 예를 들면 옥농도(고형분농도)3~25중량%, 특히 5~15중량%의 범위로 조정한, pH7~9의 범위의 음이온 전착도료를 사용할 수 있다.

전착도료는, 예를 들면, 다음과 같이 해서 피도장물인 도체표면에 도장할 수 있다. 즉, 먼저, 옥의 pH와 옥농도를 상기한 범위로 조정하고, 옥온도를 15℃~40℃, 바람직하게는 15℃~30℃로 관리한다. 이어서, 이와 같이 관리된 전착도장옥에, 도장되는 기재(도체)를 양극으로하고, 침지, 5~200V의 직류전류를 통전한다. 통전시간은 10초~5분이 적당하다. 얻게되는 막두께는 건조막두께로, 일반적으로 0.5~50μm, 특히 1~15μm의 범위가 바람직하다.

전착도장후, 전착옥으로부터 피도장물을 끌어올리고, 수세한 후, 전착도막속에 함유되는 수분등을 열풍등으로 건조, 제거한다. 도체로서는, 금속, 카본, 산화주석 등의 도전성재료 또는 이들을 적층, 도금 등에 의해 플라스틱, 유리표면에 굳게 붙인 것을 사용할 수 있다.

본 발명 조성물은, 상기한 이외에, 예를 들면, 베이스필름층이되는 폴리에틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 폴리에틸렌, 폴리염화비닐수지 등의 투명수지필름류에, 본 발명의 조성물을 롤코터, 블레이드코터, 카톤폴로코터 등을 사용해서 도포하고, 건조해서 레지스트피막(건조막두께 약 2~15μm)을 형성한 후, 이 피막표면에 보호필름층을 첩부한 드라이필름레지스트로서 사용할 수 있다.

이와 같은 드라이필름레지스트는, 보호필름을 박리한 후, 레지스트피막이 면접하도록 상기와 마찬가지로의 지지체에 열압착시키는 등의 방법으로 접착해서 레지스트피막을 형성할 수 있다. 얻어진 레지스트피막은, 베이스필름층을 박리하거나 또는 박리를 행하지 않고, 이어서 상기한 전착도막과 마찬가지로의 방법으로, 화상에 따라서, 자외선에 의해 노광하여, 감광시켜, 베이스필름층이 있는 경우에는 이 필름층을 박리하지 않는 경우에는 이로부터 현상처리함으로써 화상을 형성할 수 있다.

본 발명조성물은, 일반적으로 사용되고 있는 공지의 노광에 의한 리소그래피기술을 이용한, 예를 들면, 전자디바이스의 레지스트재, 세판재(평판이나 불록판용재판재, 오프셋인쇄용 PS판등), 정보기록재료, 릴리프상제작재료등 폭넓은 용도에 사용이 가능하다.

구체적으로는, 예를 들면, 인쇄, 블랙매트릭스절연패턴, 컬러필터용 절연패턴, 전자부품피복용패턴(솔더용피막), 세라믹이나 형광체의 절연패턴, 표시패널의 격벽패턴등과 같은 기재표면에 형성하는 절연성패턴이나 배선용 플라스틱기판, 필드입용 플라스틱기판등과 같은 절연성기재의 패턴형성: 예를 들면, 블랙매트릭스용 도전성패턴, 컬러필터용 도전성패턴, 각종 표시패널의 도전성패턴, 플라스틱기판이나 필드입용 플라스틱기판에 형성되는 도전성패턴의 형성에 이용할 수 있다.

다음에, 본 발명 조성물을 사용한 액상레지스트 및 드라이필름레지스트의 패턴형성방법의 대표예에 대해서 이하에 설명한다.

액상레지스트에 의한 패턴형성방법:상기 형성방법은, 하기공정(1) 상기의 액상포지티브형 수지조성물을 기재표면에 도포해서 레지스트피막을 형성하는 공정,(2) 기재상에 형성된 레지스트피막에 소량의 레지스트패턴(화상)이 얻어지도록 자외선레이저광, 가시광선(예를 들면 파장 400~600nm의 가시영역의 단색광선 또는 그들의 혼합광선이나 가시영역에 발진선을 가진 Ar레이저등), 열선레이저(적외선레이저)등의 활성에너지선을 직접 또는 마스크필름을 통해서 조사하는 공정,(3) 레지스트피막을 현상처리해서 기재상에 레지스트패턴을 형성하는 공정을 필수공정으로하는 공정에 의해 형성할 수 있다.

상기 공정에 대해서, 예를 들면, 비관통구멍 및/또는 관통구멍을 가진 프린트회로용 구리피복적층판의 기재에 적용한 예시

에 대해서 이하에 설명한다.

공정(1)에 있어서, 액상포지티브형 수지조성물을 기재에 도장하여 레지스트피막을 형성하는 방법으로서, 예를 들면, 콜러, 콤팩터, 스프레이, 카텐코터, 스프레이, 정전도장, 침지도장, 실크인쇄, 전착도장 등의 도장수단에 의해 도포하고, 필요에 따라서 세팅한 후, 가열처리하므로써 레지스트피막을 얻을 수 있다.

상기한 가열처리는, 공중합체와 에테르결합함유불포화화합물과의 가교반응이 실질적으로 일어나는 온도조건, 예를 들면, 약 60℃~약 150℃의 온도에서 약 1분~약 30분동안 가열이 행하여진다.

공정(2)의 활성에너지선을 조사하는 방법으로서, 예를 들면, 포토마스크를 개재해서 활성에너지선을 조사하는 방법, 레이저주시에 의한 직접표화법 등에 의해 행할 수 있다.

자외선의 조사원으로서, 종래부터 사용되고 있는것, 예를 들면, 초고압, 고압, 중압, 저압의 수은등, 케미컬램프, 카본아크등, 크세논등, 메탈할라이드등, 형광등, 텅스텐등, 태양광등의 각광원에 의해 얻어지는 광원이나 이들의 각종리이어 등이 사용할 수 있다.

또, 자외선의 조사량은, 통상 0.5~2000mJ/cm², 바람직하게는 1~1000mJ/cm²의 범위내가 바람직하다.

열선으로서, 예를 들면, 반도체레이저(830nm), YAG레이저(1.06μm) 및 적외선등을 들 수 있다.

열선의 조사량은, 통상 1~10000mJ/cm², 바람직하게는 10~5000mJ/cm²의 범위내가 바람직하다.

가시광선의 조사원으로서, 종래부터 사용되고 있는것, 예를 들면, 초고압, 고압, 중압, 저압의 수은등, 케미컬램프, 카본아크등, 크세논등, 메탈할라이드등, 형광등, 텅스텐등, 태양광등의 각광원에 의해 얻어지는 광원중, 자외선을 자외커트 필터에 의해 커트한 가시광영역의 광선이나 400nm~700nm의 가시영역에 발진선을 가진 각종레이저등이 사용할 수 있다. 특히 이들중에서도 고출력이고 안정된 레이저광선으로서 아르곤레이저(발진선 488nm, 514.5nm), YAG레이저의 제 2고조파(532nm)가 바람직하다.

또, 가시광선의 조사량은, 통상 0.5~2000mJ/cm², 바람직하게는 1~1000mJ/cm²의 범위내가 바람직하다.

활성에너지선을 조사한 레지스트피막은, 상기 조사에 의해 발생한 산의 존재하에 상기 경화도장막의 가교구조를 절단시 발생시키는 온도조건, 예를 들면, 약 60℃~약 150℃의 온도에서 약 1분~약 30분동안 가열을 행하는 것이 바람직하다.

공정(3)에 있어서, 현상처리로서는 알칼리성현상액이나 유기용제현상액을 사용할 수 있다.

알칼리성현상액으로서, 예를 들면, 모노메틸아민, 디메틸아민, 트리메틸아민, 모노에틸아민, 디에틸아민, 트리에틸아민, 모노이소프로필아민, 디이소프로필아민, 트리아이소프로필아민, 모노부틸아민, 디부틸아민, 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민, 디메틸아미노에탄올, 디에틸아미노에탄올, 암모니아, 가성소다, 가성칼리, 메타규산소다, 메타규산칼리, 탄산소다, 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드 등의 수성액을 들 수 있다.

상기 알칼리용질의 농도는, 통상 0.05~10중량%의 범위가 바람직하다.

유기용제로서, 예를 들면, 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 크시렌, 디클로로메탄, 클로로포름, 4염화탄소, 트리클로로에틸렌등의 탄화수소계, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올 등의 알콜계, 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 에틸비닐에테르, 디옥산, 프로필렌옥시드, 테트라히드로푸란, 셀로솔브, 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 메틸카르비올, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 에테르계, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 이소포론, 시클로헥산 등의 케톤계, 아세트산메틸, 아세트산에틸, 아세트산프로필, 아세트산부틸등의 에스테르계, 피리딘, 포름아미드, N,N-디메틸포름아미드 등의 그밖의 용제등을 들 수 있다.

상기 현상처리조건은, 사용하는 레지스트피막의 종류에 따라서 현상액온도 10~80℃정도, 바람직하게는 15~50℃정도이고 현상시간 10초~60분정도, 바람직하게는 15초~20분정도 분사나 침지하므로써 행할 수 있다.

현상한 후의 레지스트피막은, 수세한 후, 열풍 등에 의해 건조되고, 기재위에 목적으로하는 패턴(화상)이 형성된다. 또, 필요에 따라서, 에칭을 실시하여, 노출된 도체부를 제거한 후, 레지스트막을 제거하고, 프린트회로판의 제조를 행할 수도 있다. 에칭은, 예를 들면, 프린트회로기판의 도전성피막이 구리인 경우에는, 염화제2구리등의 산성에칭액, 암모니아에칭액에 의해 노출한 부분의 도전성피막을 제거할 수 있다.

상기 에칭공정후, 필요에 따라서 잔존한 레지스트피막이 제거된다. 잔존레지스트피막의 제거는, 예를 들면, 알칼리 또는 산의 수용액이나 각종유기용제를 사용할 수 있다.

드라이필름레지스트에 의한 패턴형성방법: 상기 형성방법은, 하기공정(1) 상기의 포지티브형 수지조성물을 지지기재표면에 도장해서 얻어지는 고체형상의 포지티브형수지피막층을 가진 포지티브형 드라이필름을 형성하는 공정,(2) 피착기재표면에, 상기 피착기재표면과 상기 드라이필름의 상기 수지피막층이면접하도록 첩부하는 공정,(3) 상기 드라이필름의 지지기재를 박리해서, 혹은 박리하지 않고서, 소망의 패턴이 얻어지도록 표면으로부터 활성에너지로 직접 또는 마스크필름을 통해서 조사하는 공정,(4) 상기 공정(3)에서 지지기재를 박리하고 있지 않은 경우에는 박리한 후, 레지스트피막을 현상처리해서 기재위에 레지스트패턴을 형성하는 공정,을 필수공정으로 하므로써 형성할 수 있다.

상기 형성방법에 대해서, 예를 들면, 비관통구멍 및/또는 관통구멍을 가진 프린트회로용 구리피복적층판의 기재에 적용한 예시에 대해서 이하에 설명한다.

상기 공정(2)에 있어서의 첩부는, 드라이필름의 포지티브형 수지피막층면과 피착체(예를 들면, 비관통 및/또는 관통의 홀을 가진 도전성기판면 등)가 면접하도록 맞포개고, 이어서 상기 드라이필름의 지지기재면위로부터 가압하면서 알라미네이트해서 피착체면과 수지피막층면을 접합시킬 수 있다. 알라미네이트는, 예를 들면, 피착체면을 가열 및/또는 드라이필름의 지지기재면위로부터 가열하므로써 행할 수 있다. 상기 가열은 통상 60-150℃, 특히 80-120℃의 온도범위가 바람직하다.

상기 피착체표면과 상기 드라이필름을 첩부할 때에, 액체, 예를 들면 Jones의 미국특허번호 3,645, 772에 기재되어 있는 바와 같은 접착촉진용액, 또는 Fickes에 기재되어 있는 바와 같은 레지스트층용 용매, 또는 팽윤제를 사용해서 그 접합면을 처리하므로써 상기 피착체표면과 상기 드라이필름과의 접착성을 개선할 수 있다. 또, 진공적층장치를 사용해서 첩부해도 된다. 또한, 자외선이나 가시광선을 사용하는 경우에는, 이 액체는 Isaacson의 미국특허번호 3,629,036에 개시되어 있는 포토레지스트용액과 같이 광감광성을 가지고 있어도 된다.

상기한 가열처리는, 공중합체와 에테르결합합유불포화화합물과의 가교반응이 실질적으로 일어나는 온도조건, 예를 들면, 약 60℃-약 150℃의 온도에서 약 1분-약 30분동안 가열이 행하여진다.

다음에 상기 공정(3)에 있어서, 드라이필름의 지지기재층을 포지티브형 수지피막층으로부터 박리한다. 이 조작은 다음의 활성에너지선조사후에 행하여도 된다.

계속해서, 소망의 패턴(화상)이 얻어지도록 활성에너지선을 직접 또는 마스크필름을 통해서 조사한다. 활성에너지선의 종류는 상기과 마찬가지로의 것을 들 수 있다. 또, 조사량, 조사방법 등은 상기과 마찬가지로의 조건으로 행할 수 있다.

활성에너지선이 조사된 기판은, 상기 조사에 의해 발생한 산의 존재하에 상기 경화도장막의 가교구조를 절단이 발생 하는 온도조건, 예를 들면, 약 60℃-약 150℃의 온도에서 약 1분-약 30분동안 가열처리를 행하는 것이 바람직하다.

이후, 지지기재층을 박리하지 않았던 경우에는 박리하고, 현상처리를 실시해서, 레지스트패턴을 형성한다. 현상처리는 상기과 마찬가지로의 처리액을 사용해서 상기과 동일한 조건으로 행할 수 있다.

또, 상기 액레지스트의 패턴형성방법에 기재와 마찬가지로 필요에 따라서, 상기의 공정후, 에칭을 실시하고, 노출한 도체부를 제거한 후, 레지스트막을 제거하여, 프린트회로판의 제조를 행할 수도 있다.

상기 에칭공정후, 필요에 따라서 잔존한 레지스트막이 제거된다.

본 발명의 레지스트패턴형성방법에 있어서, 기재로서 관통구멍부 및/또는 비관통구멍부를 가진 프린트회로용 구리피복적층기판을 사용하고, 이것에 본 발명 방법을 적용해서 얻어지는 프린트회로기판은, 양호한 가선회로패턴을 형성할 수 있는 동시에, 관통구멍부를 가진 것에 있어서도 관통구멍내부의 구리가 용해하는 일이없고 단선을 일으키는 일이 없다. 또, 프린트회로기판의 관통구멍부, 비관통구멍 및 가선회로패턴부에 대한 레지스트막의 피복이 충분히 행하여지므로, 전기 접연성, 내약품성 등에 대한 신뢰성이 매우 높은 솔다레지스트의 접연막을 형성할 수 있다.

다음에, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세히 설명하나, 이들은 한정적은 아니고, 단순히 설명하기 위해서라고 이해해야 할 것이다.

실시에 1교반기, 온도계, 냉각관 및 내용적 500ml의 적하깔때기를 장착한, 내용적 1,000ml의 4구플라스크에, 테트라히드로푸란 200ml를 넣고, 교반하면서 워터바스에 의해 외온을 80℃로 올려환류시켰다. 별도로, 1,000ml의 3각플라스크

에, 2-에틸헥사놀용액으로부터 결정화시켜서 정제한 4-(1-메틸에테닐)페놀(이후, PIPE로 약칭함) 134.2g(1.010몰), 중류정제한 아크릴산메틸 143.8g(1.67몰) 및 아크릴산 48.3g(0.67몰), 라디칼중합개시제로서 아조비스이소부티로니트릴 16.4g(0.10몰), 및 용매로서 테트라히드로푸란 200mL를 넣었다.

이 용액을 교반해서 용해시킨 후, 전량을 2회로 나누어서 적하할때기에 옮기고, 상기 4구플라스크에 환류상태가 계속되는 정도의 속도로 적하했다. 반응초기의 내온은 72°C였으나, 중합도중에 내온은 상승하여, 8시간후에는 80°C였다. 교반을 계속하면서 워터배드를 떼어내고, 2시간 걸려서 실온(25°C)까지 냉각한 후, 중합반응액을 5L의 비커속, n-헥산 2L에 넣고, 생성한 폴리머를 침전시켰다. 침전한 폴리머를 여과·분리한 후, 재차 테트라히드로푸란 400mL에 용해하여, n-헥산 2L속에 넣고, 고체를 석출시켰다. 이 여과·분리·석출조작을 또 2회반복하였다. 마지막의 여과·분리후, 100mmHg, 100°C에서 2시간 감압건조하여, 320.4g의 백색중합체를 얻었다.

얻어진 백색중합체는, ^1H -NMR분석, ^{13}C -NMR분석 및 원소분석의 결과로부터, 목적으로하는 공중합체였다. d

6-디메틸술폰시드중의 ^1H -NMR을 도 1에, ^{13}C -NMR을 도 2에 표시한다. 이들의 NMR결과로부터, 얻어진 폴리머중의 식(1)~(3)으로 표시되는 각구성단위의 조성비는 $a=0.34$, $b=0.48$ 및 $c=0.18$ 로서, 원료의 주입비가 거의 동일한 조성비였다. 또, 폴리스티렌을 표준으로 하는 GPC분석한 결과, 중량평균분자량(Mw)은 10,000이며, 그리고 분자량분산도(Mw/Mn)는 1.94였다. GPC분석을 도 3에 표시한다.

얻어진 공중합체를 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 2-헵타논의 각 용제에 용해했던바, 이 공중합체는 어느 용매에도 50중량%로 용해하였다.

얻어진 공중합체를 디에틸렌글리콜디메틸에테르에 용해한 후, 건조막두께가 1 μm 로 되도록 석영판위에 스핀코터를 사용해서 도포하고, 120°C에서 10분동안 가열하여 피막을 형성시켰다. 이것을 자외가시분광광도계에 의해 350nm에 있어서의 투과율을 측정했던바, 투과율은 98% 이상이었다. 자외가시분광광도분석을 도 4에 표시한다.

또, 시차주사형열량계에 의해 유리전이점을 측정했던바, 125°C였다. 또는, 시차열전평계에 의해 열안정성을 측정했던바, 200°C이상까지 안정했었다. 열중량분석을 도 5에 표시한다.

얻어진 공중합체(고형분) 100g, 디비닐에테르화합물(비스페놀화합물 1몰과 2-클로로에틸비니루에텔 2몰과의 축합물) 60g, 하기구조식으로 표시되는 광산발생제A



10g을 디에틸렌글리콜디메틸에테르용제에 용해해서 50중량%의 실시예 1의 유기용제계레지스트액을 얻었다.

이어서, 얻어진 유기용제계레지스트액을 건조막두께가 6 μm 으로 되도록 구리피복적층판상에 몰러도장하고, 120°C에서 8분동안 가열경화시켜서 레지스트피막을 형성하였다. 이 기판에 포지티브형패턴마스크(라인/스페이스=50/100 μm)를 개재해서 고압수은램프 100mJ/cm²를 조사하였다. 이어서 120°C에서 10분동안 베이킹하였다.

이어서 알칼리현상액 a(2.38중량%테트라히드로암모늄히드록시수용액)에 25°C에서 60초동안 침지하고 노광부의 레지스트피막을 현상처리하여 제거했다. 그 결과, 라인/스페이스=50/100 μm 로 양호했다.

또, 포지티브형 패턴마스크 및 고압수은램프에 대신해서 자외선레이저를 100mJ/cm²의 강도에 의해 라인/스페이스=50/100 μm 로 되도록 조사했다. 그후, 상기와 마찬가지로 알칼리현상처리하였다.

다음에, 약 40°C의 염화제2구리수용액으로 에칭을 행하고, 3%가성소다수용액으로 레지스트피복의 박리를 행하여, 프린트배선판을 얻었다. 상기 프린트배선의 라인/스페이스는 50 μm /100 μm 로 양호했다.

실시예 2~4 실시예 1에 있어서 사용한, PIPE, 아크릴산메틸 및 아크릴산의 장입물비를 표 1에 표시하도록 변경하고, 단 합계장입물량은 실시예 1과 동일한 3.34몰로 하고, 다른 조건은 모두 실시예 1과 마찬가지로해서 반응, 후처리, 배합, 레지스트막형성을 행하였다.

실시에 1과 마찬가지로해서, 얻어진 공중합체의 조성비, 수확량, 중량평균분자량 및 분자량분산도를 측정하였다. 또, 실시예 1과 마찬가지로 용제용해성, 투명성, 열안정성 및 레지스트막성능(라인/스페이스)을 평가했다. 이들의 분석결과 및 평가결과를, 실시예 1의 결과와 함께 표 1에 표시한다. 프린트배선판의 제조방법은 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 행하였다.

비교예 1 실시예 1에 있어서 사용한 PIPE의 장입량을 223.8g(1.67몰)에, 아크릴산메틸의 장입량을 143.8g(1.67몰)으로 변경하고, 아크릴산을 사용하지 않았던 이외는 모두 실시예 1과 마찬가지로해서 반응, 후처리, 분석, 배합, 레지스트막 형성 및 평가를 행하였다. 장입물비 및 얻어진 공중합체의 분석결과 및 레지스트막성능의 평가결과를, 실시예 1~4의 결과와 함께 표 1에 표시한다. 프린트배선판의 제조방법은 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 행하였다.

비교예 2 실시예 1에 있어서 사용한 PIPE의 주입량을 223.8g(1.67몰)에, 아크릴산의 장입량을 120.4g(1.67몰)으로 변경하고, 아크릴산메틸을 사용하지 않았던 이외는 모두 실시예 1과 마찬가지로해서 반응, 후처리, 분석, 배합, 레지스트막 형성 및 평가를 행하였다. 장입물비, 및 얻어진 공중합체의 분석결과 및 레지스트막성능의 평가결과를, 실시예 1~4 및 비교예 1의 결과와 함께 표 1에 표시한다. 프린트배선판의 제조방법은 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 행하였다.

비교예 3 실시예 1에 있어서 사용한 아크릴산메틸의 장입량을 143.8g(1.67몰)에, 아크릴산의 주입량을 120.4g(1.67몰)으로 변경하고, PIPE를 사용하지 않았던 이외는 모두 실시예 1과 마찬가지로해서 반응, 후처리, 분석, 배합, 레지스트막 형성 및 평가를 행하였다. 장입물비, 및 얻어진 공중합체의 분석결과 및 레지스트막성능의 평가결과를, 실시예 1~4 및 비교예 1 및 2의 결과와 함께 표 1에 표시한다. 프린트배선판의 제조방법은 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 행하였다.

[표 1]



실시에 5-8 실시예 1에 있어서 사용한 아크릴산, 메틸 대신에 표 2에 표시한 아크릴산에스테르류를 표 2에 표시하는 물비
로 사용한 이외는 모두 실시예 1과 마찬가지로해서 반응, 후처리, 분석, 배합, 레지스트막형성 및 평가를 행했다. 얻어진

공중합체의 분석결과 및 레지스트막성능의 평가결과를 실시예 1의 결과와 함께 표 2에 표시한다. 프린트배선판의 제조방법을 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 행했다.

비교예 4 실시예 1에 있어서 사용한 PIPE의 장입량을 223.8g(1.67몰)로 바꾸고, 아크릴산메틸 대신에 아크릴산 n -부틸을 213.8g(1.67몰)을 사용하고, 또한 아크릴산을 사용하지 않은 이외는 모두 실시예 1과 마찬가지로해서 반응, 후처리, 분석, 레지스트막 형성 및 평가를 행했다. 얻어진 공중합체의 분석결과 및 레지스트막성능의 평가결과를 실시예 1 및 5-8의 결과와 함께 표 2에 표시한다. 프린트배선판의 제조방법은 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 행했다.

[표2]



...

...

...

...

...

...

실시에 9교반기, 온도계 및 냉각관을 장착했다. 내용적 1,000ml의 4구 플라스크에, PIPE134.2g(1.00몰), 아르.립산메틸

143.8g(1.67몰) 및 메타크릴산 58.3g(0.67몰), 아조비스이소부티로니트릴 16.4g(0.10몰), 및 테트라히드로프란 400 mL를 일괄장입했다. 이 장입액을 교반하면서 워터바스에 의해 외온을 80℃로 올려, 그대로 8시간 반응시켰다. 얻어진 반응액으로부터 실시예 1과 마찬가지로 후처리를 행하고, 목적으로 하는 공중합체를 얻은후, 실시예 1과 마찬가지로해서 분석, 레지스트막형성 및 평가를 행했다. 얻어진 공중합체의 분석결과 및 레지스트막성능의 평가결과를 실시예 1의 결과와 함께 표 3에 표시한다. 프린트배선판의 제조방법은 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 행했다.

[#3]



실시에 10~13 실시예 1에 있어서 사용한 테트라히드로프란 대신에 표 4에 표시한 용매를 표 4에 표시한 량을 사용하고, 반응온도 및 반응시간을 표 4에 표시하도록 바꾼이외는 모두 실시예 1과 마찬가지로해서 반응, 후처리, 분석 및 평가를 행했다. 얻어진 공중합체의 조성비, 수량, 중량평균분자량, 분자량분산도 및 레지스트막성능의 평가결과를 실시예 1의 결과와 함께 표 4에 표시한다. 또한, 용제용해성, 투명성, 열안정성, 레지스트막형성, 프린트배선판의 제조는 실시예 1과 마찬가지로

지 방법으로 행했다.

[표4]



실시에 14~18 실시예 1에 있어서 사용한 아조비스이소부티로니트릴 대신에 표 5에 표시한 라디칼중합개시제를 표 5에 표시한 량을 사용하고, 반응온도 및 반응시간을 표 5에 표시하도록 바꾼이외는 모두 실시예 1과 마찬가지로해서 반응, 후처리, 분석, 배합, 레지스트막 형성 및 평가를 행했다. 얻어진 공중합체의 조성비, 수량중량평균분자량, 분자량분산도 및 레지스트막 성능의 평가결과를 실시예 1의 결과와 함께 표 5에 표시한다. 또한, 용제용해성, 투명성, 열안정성, 레지스트막 형성, 프린트배선판의 제조방법은 실시예 1과 마찬가지로 방법으로 행했다.

[5]



실시에 19~37상기 실시예 1~18에 있어서, 실시예 1~18에서 얻어진 각각의 분말의 공중합체를 디에틸렌글리콜디메틸에테르용제에 의해 50중량%가 되도록 용해하고, 얻어진 용액의 고형분 100g에 대해서, 각각 디비닐에테르화합물(비스페놀화합물 1몰과 2-클로로에틸비닐에테르 2몰과의 축합물)60g, 상기 광산발생제 A 10g, 트리에틸아민(공중합체의 카르복실기 1개당 0.8몰)을 배합하고, 이어서 이 배합한 것을 물에 분해해서 고형분 20중량%로 하여 실시예 19~37의 수성레지스트액을 얻었다. 또한, 상기 실시예 1은 실시예 19에, 실시예 2는 실시예 20과 같이 실시예 1~18은 각각 실시예 19~37에 순차적으로 상당한다.

이어서, 실시예 1에 있어서, 유기용제계 레지스트액을 건조막두께가 6 μ m가 되도록 구리피복적층판위에 롤러도장하고, 120℃에서 8분간 열경화시켜서 레지스트피막을 형성하는 방법 대신에, 실시예 19~37의 각각의 수성레지스트액을 전착도장용으로서, 기재의 구리피복적층판을 양극으로하고, 건조막두께가 5 μ m가 되도록 음이온전착도장을 행한후, 수세하고, 120℃에서 8분간 가열경화시켜서 얻은 레지스트피막을 사용한 이외는 실시예 1과 마찬가지로 해서 패턴형성 및 성능(라인/스페이스)평가를 행하였다. 이 결과 라인/스페이스는 모두 50 μ m/100 μ m로 양호하였다.

실시에 38~56상기 실시예 1~18에서 얻어진 각각의 유기용제계 레지스트액을, 폴리에틸렌테레프탈레이트의 필름에, 건조막이 10 μ m가 되도록, 바코터에 의해 도포하고 120℃에서 10분간 가열해서, 드라이필름을 작성했다.

이 드라이필름을 구리피복적층판위에, 드라이필름라미네이터를 사용해서 첩부하고, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름을 박리하여, 레지스트피막부착기판을 얻었다. 이어서 이 기판을 사용해서 실시예 1과 마찬가지로 해서 조사, 현상, 에칭, 탈막해서 프린트배선기판을 제조했다. 실시예 1과 마찬가지로 해서 패턴형성 및 성능(라인/스페이스)평가를 행하였다. 이 결과 라인/스페이스는 모두 50 μ m/100 μ m로 양호하였다.

실시에 57 실시예 1에서 얻어진 유기용제계 레지스트액을 실시예 1과 마찬가지로 건조막 두께가 6 μ m가 되도록 구리피복적층판위에 롤러도포하고, 120℃에서 8분간 가열경화시켜서 레지스트피막을 형성했다. 이 레지스트피막 표면으로부터, 열선(파장 839nm, 반도체레이저, 1J/cm²)을 라인/스페이스=50 μ m/100 μ m가 되도록 조사했다.

이어서, 실시예 1과 마찬가지로 알칼리현상액 a에 250℃에서 60초간 침지해서 조사부의 레지스트피막을 현상처리하여, 제거했다. 그 결과, 라인/스페이스=50 μ m/100 μ m의 레지스트패턴이 형성되어 있고, 레지스트성능은 양호하였다.

다음에, 약 40℃의 영화제2구리수용액에 의해서 에칭을 행하고, 3%가성소다수용액에 의해 레지스트피막의 박리할 행하여, 프린트배선판을 얻었다. 이 프린트배선의 라인/스페이스는 50 μ m/100 μ m이고, 양호한 배선패턴의 형성이 가능하였다.

실시에 58~114상기 실시예 2~56에 있어서, 자외선조사대신에 실시예 57과 마찬가지로의 열선조사를 행한 이외는 마찬가지로 해서 레지스트패턴의 제작을 행하였다. 결과, 모두 라인/스페이스=50 μ m/100 μ m의 양호한 레지스트성능을 표시했다.

비교예 5~8상기 비교예 1~4에 있어서, 자외선조사 대신에 실시예 57과 마찬가지로의 열선조사를 행한 이외는 마찬가지로 해서 레지스트패턴의 제작을 행하였다. 결과, 모두 패턴형성할 수 없었다.

실시에 115 실시예 1에서 얻어진 공중합체(고형분)100g, 디비닐에테르화합물(비스페놀화합물 1몰과 2-클로로에틸비닐에테르 2몰과의 축합물)60g, 상기 산발생제 A 10g 및, 하기광중감색소B



1.5g을 디에틸렌글리콜디메틸에테르용제에 용해해서 50중량%의 유기용제계 레지스트액을 얻었다.

이어서, 얻어진 유기용제계레지스트액을 건조막두께가 6 μ m가 되도록 구리피복적층판위에 롤러도장하고, 120℃에서 8분간 가열경화시켜서 레지스트피막을 형성했다. 이 기판에 아르곤레이저(파장: 488nm)를 라인/스페이스=50 μ m/100 μ m가 되도록 5mJ/cm²의 강도로 조사했다. 이어서 120℃에서 10분간 구워붙였다.

이어서, 실시예 1과 마찬가지로 알칼리현상액 a에 25℃에서 60초간 침지해서 조사부의 레지스트피막을 현상처리하여, 제거했다. 그 결과, 라인/스페이스=50 μ m/100 μ m의 레지스트패턴이 형성되어 있고, 레지스트성능은 양호하였다.

다음에, 약 40℃의 염화제2구리수용액에 의해서 에칭을 행하고, 3%가성소다수용액에 의해 레지스트피막의 박리를 행하여, 프린트배선판을 얻었다. 이 프린트배선의 라인/스페이스는 50 μ m/100 μ m이고, 양호한 배선패턴의 형성이 가능하였다.

실시에 116-172상기 실시예 2-56에 있어서, 조성물에 실시예 115의 광중감색소B를 동일량으로 첨가하고, 또 자외선조사 대신에 실시예 115와 마찬가지로의 아르곤레이저조사를 행한 이외는 마찬가지로해서 레지스트패턴의 제작을 행하였다. 결과, 모두 라인/스페이스=50 μ m/100 μ m의 양호한 레지스트성능을 표시했다.

비교예 9-12상기 비교예 1-4에 있어서, 조성물에 실시예 115의 광중감색소B를 동일량으로 첨가하고, 또 자외선조사 대신에 실시예 115와 마찬가지로의 아르곤레이저조사를 행한 이외는 마찬가지로해서 레지스트패턴의 제작을 행하였다. 결과, 모두 패턴형성할 수 없었다.

발명의 효과

이상 설명한 바와 같이, 본 발명에 의하면, 4-(1-메틸에테닐)페놀(a), 아크릴산에스테르류(b) 및 아크릴산류(c)로 이루어진 공중합체, 에테르결합함유올레핀성불포화화합물 및 산발생제를 함유해서 이루어진 포지티브형 수지조성물을 사용하고 있으므로써, 상기 조성물로 형성되는 레지스트피막이, 특히, 가열에 의해 현상액에 대해서 용해하지 않는 강한 가교피막이 형성되는 동시에, 상기 가교피막에 활성에너지선을 조사한 부분은 상기 피막이 분해되어 현상액에 의해 용해성이 있는 피막이 되므로, 미세하고 샤프한 레지스트패턴피막을 형성할 수 있는 현저한 효과를 발휘할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항1

베이스폴리머, 에테르결합함유올레핀성불포화화합물 및 산발생제를 함유해서 이루어지는 포지티브형 수지조성물에 있어서, 베이스폴리머로서, 식(1)



로 표시되는 구성단위, 식(2)



(식중에서, R¹은 수소 또는 메틸기, R²는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 무치환알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 치환알킬기)에 의해 표시되는 구성단위, 및식 (3)



(식중에서, R³은 수소 또는 메틸기)로 표시되는 구성단위를 가진 공중합체로서, a=0.05 내지 0.7, b=0.15 내지 0.8 및 c=0.01 내지 0.5이며, 또한 a+b+c=1인 것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물.

청구항2

제 1항에 있어서, 식(1)-(3)의 구성단위를 가진 공중합체와 에테르결합함유올레핀성불포화화합물과의 배합비기, 양자의 총합계중량%환산에 의해 공중합체/불포화화합물로서 0.5-50/99.5-50중량%이고, 산발생제가 공중합체와 올레핀성불

포화화합물의 합계량 100중량부에 대해서 0.1~40중량부인 것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물.

청구항3

제 1항에 있어서, 식(2)로 표시되는 구성단위의 R^2 가 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기의 무치환알킬기 또는 탄소수 1~5의 직쇄 또는 분기의 히드록시치환알킬기인 것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물.

청구항4

제 1항에 있어서, 식(2)로 표시되는 구성단위의 R^2 가 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기 또는 2-히드록시에틸기의 어느것인것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물.

청구항5

제 1항에 있어서, 식(2)로 표시되는 구성단위를 구성하는 원료가, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산sec-부틸, 아크릴산2-히드록시에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산sec-부틸 또는 메타크릴산2-히드록시에틸의 어느것인가의 아크릴산에스테르류인 것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물.

청구항6

제 1항에 있어서, 상기 공중합체가, 식(1)속의 a가 0.20~0.45, 식(2)속의 b가 0.25~0.70, 및 식(3)속의 c가 0.15~0.40이고, 또한 $a+b+c=1$ 인 것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물.

청구항7

제 1항에 있어서, 식(1), 식(2) 및 식(3)으로 표시되는 구성단위를 가진 공중합체가, 식(4)



(식중에서, R^1 은 수소 또는 메틸기, R^2 는 탄소수 1~6의 직사슬 또는 분기의 무치환알킬기 또는 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기의 치환알킬기)로 표시되는 구성단위, 및 식(5)



(식중에서, R^3 은 수소 또는 메틸기를 표시함.)로 표시되는 구성단위를 가진 공중합체로서, 이들 구성단위의 합계 함유율이 60몰%이상의 교호공중합체인 것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물.

청구항8

제 1항에 있어서, 상기 수지조성물이 광중감제를 함유하는 것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물.

청구항9

제 8항에 있어서, 식(1)~(3)의 구성단위를 가진 공중합체와 에테르결합함유올레핀성 불포화화합물과의 배합비가, 양자의

총합계중량%환산에 의해 공중합체/불포화화합물로서 0.5~50/99.5~50중량%이고, 산발생제가 공중합체와 올레핀성불포화화합물의 합계량 100중량부에 대해서 0.1~40중량부이고, 광중합제가, 공중합체, 올레핀성불포화화합물 및 산발생제의 합계량 100중량부에 대해서 0.1~20중량부인 것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물.

청구항10

제 8항에 있어서, 식(2)로 표시되는 구성단위 R^2 가, 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기의 무치환알킬기 또는 탄소수 1~6의 직쇄 또는 분기의 히드록시치환알킬기인 것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물.

청구항11

제 8항에 있어서, 식(2)로 표시되는 구성단위의 R^2 가, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, 또는 2-히드록시에틸기의 어느것인 것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물.

청구항12

제 8항에 있어서, 식(2)로 표시되는 구성단위를 구성하는 원료가, 아크릴산메틸, 아크릴산에틸, 아크릴산n-프로필, 아크릴산이소프로필, 아크릴산n-부틸, 아크릴산이소부틸, 아크릴산sec-부틸, 아크릴산2-히드록시에틸, 메타크릴산메틸, 메타크릴산에틸, 메타크릴산n-프로필, 메타크릴산이소프로필, 메타크릴산n-부틸, 메타크릴산이소부틸, 메타크릴산sec-부틸 또는 메타크릴산2-히드록시에틸의 어느것인가의 아크릴산에스테르류인 것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물.

청구항13

제 8항에 있어서, 상기 공중합체가, 식(1)속의 a가 0.20~0.45, 식(2)속의 b가 0.25~0.70, 및 식(3)속의 c가 0.15~0.40 이고, 또한 $a+b+c=1$ 인 것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물.

청구항14

제 8항에 있어서, 식(1), 식(2) 및 식(3)으로 표시되는 구성단위를 가진 공중합체가, 식(4)



(식중에서, R^1 은 수소 또는 메틸기, R^2 는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 무치환알킬기 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 혹은 분기의 치환알킬기를 표시함.)에 의해 표시되는 구성단위, 및 식(5)



(식중, R^3 은 수소 또는 메틸기를 표시함.)로 표시되는 구성단위를 가진 공중합체로서, 이들의 구성단위의 합계 함유율이 60중량%이상의 교호공중합체인 것을 특징으로 하는 포지티브형 수지조성물.

청구항15

상기 청구항 1~7의 어느 한항에 기재한 조성물로 형성되고, 자외선조사부는 유기용제 또는 수성현상액에 용해 혹은 분산

하나, 미조사부는 유기용제 또는 수성현상액에 실질적으로 용해 혹은 분산하지 않는 것을 특징으로 하는 포지티브형 자외선감광성 레지스트.

청구항16

상기 청구항 1~7의 어느 한항에 기재한 조성물로 형성되고, 열선조사부는 유기용제 또는 수성현상액에 용해 혹은 분산하나, 미조사부는 유기용제 또는 수성현상액에 실질적으로 용해 혹은 분산하지 않는 것을 특징으로 하는 포지티브형 감열성 레지스트.

청구항17

상기 청구항 8~14의 어느 한항에 기재한 조성물로 형성되고, 가시광선조사부는 유기용제 또는 수성현상액에 용해 혹은 분산하나, 미조사부는 유기용제 또는 수성현상액에 실질적으로 용해 혹은 분산하지 않는 것을 특징으로 하는 포지티브형 가시광 감광성레지스트.

청구항18

상기 청구항 1~14의 어느 한항에 기재한 포지티브형 수지조성물을 유기용제에 용해 혹은 분산해서 얻게되는 것을 특징으로 하는 유기용제형 수지조성물.

청구항19

상기 청구항 1~14의 어느 한 항에 기재한 포지티브형 수지조성물을 물에 용해 혹은 분산해서 얻게되는 것을 특징으로 하는 수성수지조성물.

청구항20

제 19항에 있어서, 포지티브형 수지조성물의 수용화 혹은 수분산화는, 포지티브형 수지조성물속의 아니온성기를 알칼리에 의해 중화함으로써 행하여지는 것을 특징으로 하는 수성수지조성물.

청구항21

상기 청구항 1~14의 어느 한 항에 기재한 포지티브형 수지조성물을 지지기재표면에 도장해서 얻게되는 고체형상의 포지티브형 수지피막층을 가진 것을 특징으로 하는 포지티브형 드라이필름.

청구항22

하기공정 (1) 청구항 1~14의 어느 한 항에 기재한 포지티브형 수지조성물을 기재표면에 도포해서 레지스트피막을 형성하는 공정.

(2) 기재상에 형성된 레지스트피막에 소망의 패턴(화상)을 얻을 수 있도록 활성에너지선을 직접 혹은 마스크필름을 통과해서 조사하는 공정.

(3) 레지스트피막을 현상처리해서 기재상에 레지스트패턴을 형성하는 공정,을 필수공정으로 하는 것을 특징으로 하는 레지스트패턴형성방법.

청구항23

하기 공정(1) 청구항 1~14의 어느 한 항에 기재한 포지티브형수지조성물을 지지기재표면에 도장해서 얻게되는 고체형상의 포지티브형 수지피막층을 가진 포지티브형 드라이필름을 형성하는 공정.

(2) 피착기재표면에, 상기 피착기재표면과 상기 드라이필름의 상기 수지피막층이 면접하도록 붙이는 공정,(3) 상기 드라이필름의 지지기재를 박리해서 혹은 박리하지 않고, 소망하는 패턴을 얻을 수 있도록 표면으로부터 활성에너지선을 직접 혹은 마스크필름을 통과해서 조사하는 공정.

(4) 상기 공정(3)에서 지지기재를 박리하고 있지 않은 경우는 박리한 후, 레지스트피막을 현상처리해서 기재상에 레지스트패턴을 형성하는 공정을 필수공정으로 하는 것을 특징으로 하는 레지스트패턴형성방법.

도면

도면1



도면2





1

도면4



1

도면5



.

1

.

1

1

1

1

.

.

1

1